Ein Beitrag

zur Kenntniss der Terpene.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

eingereicht

von

Felix Scheidt
aus Köln.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1890.

Ein Beitrag

zur Kenntniss der Terpene.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

eingereicht

von

Felix Scheidt
aus Köln.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1890.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0043

Ein interessantes Gebiet der organischen Chemie ist dasjenige der ätherischen Oele und Terpene, weil die Isomerieverhältnisse hier sehr eigenthümlicher und schwieriger Art sind. In letzter Zeit ist auf diesem Gebiete sehr viel gearbeitet worden. Besonders Wallach ist es gelungen, zahlreiche krystallisirte Derivate von Terpenen darzustellen, welche so charakteristisch waren, dass es ihm möglich wurde, acht Klassen von Terpenen der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ aufzustellen, in welche sich die in den natürlich vorkommenden ätherischen Oelen enthaltenen Kohlenwasserstoffe einreihen liessen. Auch für die Frage nach der Konstitution ergaben die Art und Weise der Bildung, sowie chemisches und physikalisches Verhalten dieser schön krystallisirten Verbindungen wichtige Anhaltspunkte. Die nach dem heutigen Stand der Forschung erlaubten Schlüsse sind von Wallach in verschiedenen Abhandlungen gezogen worden [1]).

Die Constitution der verschiedenen Terpene ist jedoch immer noch nicht mit der wünschenswerthen Sicherheit bekannt, wenigstens nicht in der Art, wie sie in neuerer Zeit für die verschiedensten organischen Verbindungen erkannt ist, so dass in diesem Gebiet noch Manches zu erforschen bleibt.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Wallach in der Absicht unternommen, zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern, und zwar ist hauptsächlich versucht worden, durch Abbau von Halogen- und Halogenwasserstoff-Additionsproducten zu Körpern zu gelangen, welche Aufschluss über die Constitution der zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe geben konnten.

---

1) Annalen 239, 1; 245, 241; 246, 221.

An dem Abbau der Terpene selbst ist vielfach schon gearbeitet worden und hat die Oxydation derselben zu Resultaten geführt. So haben Wallach und Gildemeister [1]) durch Oxydation von Cineol die Cineolsäure erhalten, deren Studium die Frage nach der Constitution des Cineols wohl endgültig entscheiden wird. Fittig erhielt durch Oxydation von Pinen Terebinsäure, deren Constitution durch seine und seiner Schüler ausgezeichnete Arbeiten bereits festgestellt worden ist. Auf die Constitution des Pinens ist jedoch von der Terebinsäure aus kein Schluss möglich, weil die Oxydation in saurer Lösung ausgeführt wurde, eine Inversion des Pinens also durchaus nicht unmöglich ist. Die Oxydation ist noch vielfach versucht worden. Sie war jedoch resultatlos, weil die Kohlenwasserstoffe dabei zerstört wurden.

Was die Verbindungen der Terpene anbetrifft, so ist aus manchen Halogenwasserstoffadditionsproducten mit Erfolg der Halogenwasserstoff abgespalten worden. Es wurden dabei theils die Kohlenwasserstoffe regenerirt, theils in Isomere übergeführt. So wurde aus dem Dipentendichlorhydrat wie auch aus dem Dipentendibromhydrat Dipenten regenerirt, Sylvestren [2]) ebenfalls aus seinem Dichlorhydrat, während Pinenchlor- sowohl wie Bromhydrat bei derselben Reaktion in Camphen [3]) übergingen.

Versuche aus Bromadditionsproducten der Terpene Bromwasserstoff abzuspalten sind schon in früherer Zeit vielfach angestellt worden. So erhält man nach Angabe von C. G. Williams [4]) durch successive Behandlung von Terpentinöl mit Brom und Natrium Cymol. A. Oppenheim [5]) stellte aus Terpin, Terpentinöl und Citronenöl

1) Annalen 246, 268.
2) Annalen 230, 243.
3) ibidem 239, 6, 7.
4) Jahresbericht für 1860 495.
5) B. B. 5, 94; 628.

flüssige Bromide von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_2$ dar, welche beim Erhitzen mit Anilin Cymol gaben; ähnliche Beobachtungen veröffentlichte gleichzeitig auch Barbier [1]). Hierhin gehört auch die Beobachtung Kekulé's [2]), wonach Terpentinöl beim Erhitzen mit Jod in Cymol übergeht. Die Identität der so erhaltenen Cymole mit dem auf anderem Weg darstellbaren Benzolkohlenwasserstoff wurde durch mehrere Arbeiten von Oppenheim [3]), Wright [4]), Beilstein und Kupfer [5]) bewiesen. In neuerer Zeit erhielt Naudin [6]) aus Terpentinöl ein flüssiges Chloradditionsproduct, welches ebenfalls durch Chlorwasserstoffabspaltung in Cymol überging.

Da in allen diesen Fällen Cymol das einzige Reaktionsproduct zu sein schien, so konnte auch durch Behandlung von Limonentetrabromid mit Alkalien dieser Kohlenwasserstoff erwartet werden, gemäss folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{16}Br_4 - Br_2 - 2HBr = C_{10}H_{14}.$$

Der Versuch bestätigte diese Erwartung in keiner Weise. Es entstand vielmehr als Hauptproduct der Reaktion ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{13}Br$:

$$C_{10}H_{16}Br_4 - 3HBr = C_{10}H_{13}Br.$$

Dieses mit einem Monobromcymol isomere Oel stellt, wie die folgenden Thatsachen beweisen, ein gebromtes Terpen vor. Dasselbe ist optisch aktiv und zwar rechtsdrehend. Gleichzeitig bildet sich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, der indes leider nur in so geringer Menge erhalten wurde, dass seine Constitution nicht aufgeklärt werden konnte.

Dass die Zersetzung des Limonentetabromids in der

1) Comptes rendus 15. Januar 1872 B. B. 5, 215.
2) B. B. 6, 437.
3) B. B. 6, 915; 7, 625.
4) ibidem 6, 455.
5) Annalen 170, 282.
6) Bull. soc. Chim.

That nach der oben aufgestellten Gleichung verlaufen war, wurde schliesslich in ebenso eleganter wie unerwarteter Weise dadurch bewiesen, dass das Monobromterpen beim Behandeln mit Bromwasserstoff wiederum glatt in ein Tetrabromid übergeführt werden konnte. Dieses Tetrabromid war nicht mehr optisch aktiv und erwies sich als identisch mit Dipententetrabromid.

Diese Beobachtung, dass ein Monobromterpen durch Behandlung mit Bromwasserstoff in ein Tetrabromid überging, liess mich die Möglichkeit ins Auge fassen, dass die Bildung von Limonentetrabromid aus Limonen und Brom nicht ein einfacher Additionsvorgang sei. Es war denkbar, dass das Brom zuerst substituirend auf das Limonen einwirkte und die Bildung des Tetrabromids einer secundären Reaktion zuzuschreiben war, bei welcher der durch Substitution gebildete Bromwasserstoff angelagert wird. Die diesbezüglichen Versuche sind im zweiten Theil der vorliegenden Arbeit beschrieben.

Im Anschluss an diese Versuche habe ich das Studium der Einwirkung von Halogenen auf gesättigte Halogenwasserstoffadditionsproducte begonnen. Als Ausgangsmaterial dienten mir hier die leicht zugänglichen Halogenwasserstoffadditionsproducte des Dipentens. Dieselben gaben bei der Behandlung mit Halogen Substitutionsproducte gemäss folgenden Gleichungen:

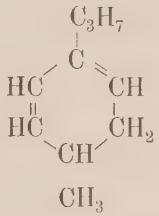
$$C_{10}H_{18}X_2 + 2X = C_{10}H_{17}X_3 + XH$$
$$C_{10}H_{18}X_2 + 4X = C_{10}H_{16}X_4 + 2XH.$$

Besonders ausführlich habe ich dies studirt beim Bromid. Während aus dem Dipentendichlorhydrat ein Tri- und Tetrachlorid entsteht, wird beim Bromhydrat fast ausschliesslich Tribromid gebildet. Dieser Körper $C_{10}H_{17}Br_3$ wurde nun in entsprechender Weise wie das Limonentetrabromid mit alcoholischem Kali behandelt. Es entsteht dabei sehr glatt nach der Gleichung:

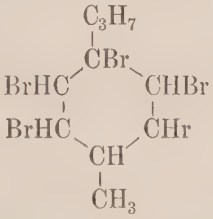
$$C_{10}H_{17}Br_3 - 3BrH = C_{10}H_{14}$$

ein Kohlenwasserstoff von Siedepunkt 182—184 °, der mit Cymol isomer ist. Derselbe ist charakterisirt durch ein bei 154 ° schmelzendes schön krystallisirtes Tetrabromid.

In Folgendem habe ich versucht, auf Grund der gefundenen Thatsachen eine Constitutionsformel für das Monobromid, das Tribromid und den aus letzterem erhaltenen Kohlenwasserstoff aufzustellen. Es ist bei diesen Betrachtungen die Limonenformel zu Grunde gelegt, die Wallach Annalen 239 aufgestellt hat:

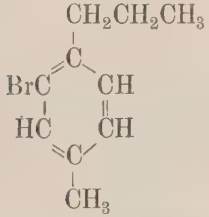


Limonentetrabromid würde also sein:

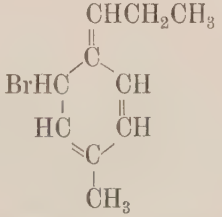


Hieraus lassen sich durch Abspaltung von 3 Molekülen BrH folgende 2 Formelbilder herstellen:

I.



II.



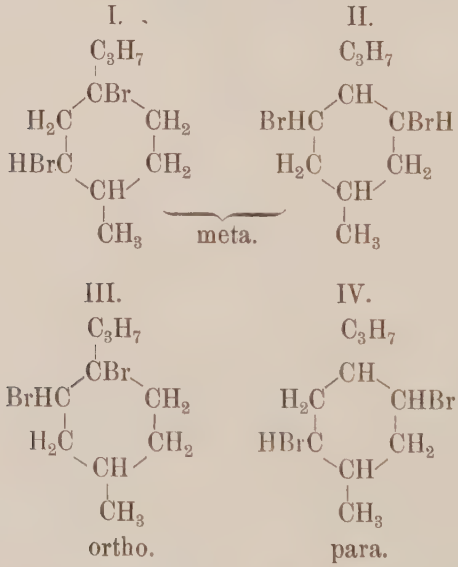
Von diesen beiden Constitutionsformeln ist die erste

unbedingt zu verwerfen, weil sie Bromcymol ist. Dagegen genügt die zweite allen Anforderungen. Sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, wodurch das Monobromid optisch aktiv sein kann, und kann mit Leichtigkeit in Limonentetrabromid übergehen.

Ich wende mich jetzt zur Besprechung des Tribromids und des daraus erhaltenen Kohlenwasserstoffs.

Von der oben angegebenen Limonenformel ausgehend, lassen sich für das Dibromhydrat vier verschiedene Constitutionsformeln aufstellen.

Bei den ersten beiden Formeln stehen die beiden Bromatome zu einander in meta-, bei der dritten in ortho-, bei der vierten in para-Stellung.



Für die Substitution des dritten Bromatoms und die folgende Abspaltung von 3BrH aus dem Tribromid liegen nun folgende Möglichkeiten vor:

1) meta-Stellung.

a) Das dritte Br-Atom tritt in symmetrischer Stellung

ein, dann müsste Cymol durch Abspaltung von BrH entstehen.

b) Das dritte Br-Atom tritt in ortho-Stellung zwischen die beiden vorhandenen Bromatome. Es tritt dann entweder eine Parabindung ein oder 1Br tritt mit 1H der Propylgruppe aus. Im erstern Falle sind 2, im letztern 3 doppelte Bindungen vorhanden.

c) In allen andern Fällen ist mit der grössten Wahrscheinlichkeit Cymol zu erwarten.

2) ortho-Stellung.

a) Das dritte Bromatom tritt in benachbarte Stellung, cf. 1 b.

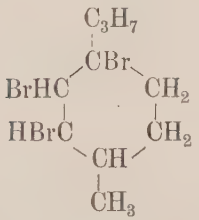
b) In allen andern Fällen sollte Cymol entstehen.

3) para-Stellung.

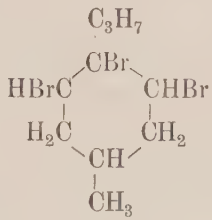
Es kann sich nur Cymol bilden.

Es liegen also für die Formel des Tribromids nur zwei Möglichkeiten vor.

I.

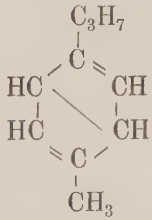


II.

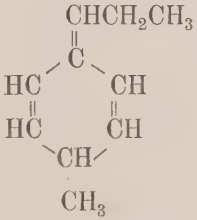


Von der ersten Formel abgeleitet hat der Kohlenwasserstoff die Constitution III, von der zweiten abgeleitet IV.

III.



IV.



Die letzte Formel würde ihm deshalb wohl am wahrscheinlichsten zukommen.

Bei diesen Betrachtungen war als sicher vorausgesetzt, dass das Brom in den Kern eintritt und sich überall Cymol bildet, wo die Möglichkeit dazu vorliegt.

Specieller Theil.

Zersetzung von + Limonentetrabromid.

Als Ausgangsmaterial benutzte ich die bei 174—176° siedenden Antheile des Süssorangenschalenöles. Aus diesen stellte ich das Limonentetrabromid dar[1]) durch Bromiren von je 10 cbcm Oel in der vierfachen Verdünnung mit Eisessig unter Kühlung mit Eiswasser. Die ausgeschiedenen Krystalle saugte ich mit Hülfe der Wasserstrahlluftpumpe möglichst trocken ab und breitete sie auf poröse Thonteller aus.

Aus der Mutterlauge schied sich sehr bald ein dickes braunes Oel ab, worauf ich später zurückkommen werde.

Gereinigt wurde das Product durch Umkrystallisiren aus dem gleichen Gewichte siedendem Essigäther. Beim Erkalten scheidet sich das Bromid in schönen Krystallen aus. Dieselben wurden zerrieben, die Mutterlauge abgesaugt und mit absolutem Alkohol abgewaschen. Sie wurden auf diese Weise sofort schneeweiss und zeigten den Schmelzpunkt 104—105°.

Aus der Mutterlauge schieden sich nach Verdunsten

1) Vgl. Wallach, Annalen 225, 318; 239, 3.

des Essigäthers weitere Mengen Krystalle ab, welche auf dieselbe Weise gereinigt wurden. Die Ausbeute betrug ungefähr das gleiche Gewicht wie das des angewandten Oeles.

Mit dem Bromid stellte ich zunächst, um das Brom abzuscheiden, drei Versuche an.

Bei dem ersten Versuche kochte ich 2,0 gr Limonentetrabromid mit 5 cbcm gesättigter wässeriger Jodwasserstoffsäure und wenig amorphem Phosphor einige Stunden am aufsteigenden Kühler unter Druck durch Quecksilbervorlage. Dann destillirte ich den Inhalt mit Wasserdampf über. Im Destillat befand sich ein schweres Oel.

Bei dem zweiten Versuch wurden 5,0 gr Limonentetrabromid mit 5 cbcm mit Jodwasserstoffsäure gesättigtem Eisessig und ungefähr $^1/_4$ gr amorphem Phosphor in eine Röhre eingeschmolzen und auf 95—100° drei Stunden lang erhitzt.

Beim Aufschmelzen der Röhre war etwas Druck bemerkbar. Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasserdampf destillirt. Im Destillate befand sich auch diesmal ein schweres Oel. Ausserdem schwammen einige Tropfen einer Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruche auf dem Wasser.

Der dritte Versuch führte zu demselben Resultat. Es wurden 10,0 gr Aetzkali am aufsteigenden Kühler in absolutem Alkohol unter Erwärmen aufgelöst, nach dem Erkalten zu dem gebildeten alkoholischen Kali 10,0 gr Limonentetrabromid hinzugefügt und auf dem Dampfbade erwärmt. Es trat sehr bald eine stürmische Reaktion ein, wobei sich momentan reichlich Bromkalium abschied. Es wurde noch ca. 5 Stunden auf dem Dampfbade unter bisweiligem Umschütteln erhitzt und dann mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat enthielt ein schweres Oel und eine leichte auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie diejenige, welche beim zweiten Versuch ent-

standen war [1]). Bei den drei beschriebenen Versuchen war also ein ziemlich gleiches Resultat zu verzeichnen. Es war in allen drei Fällen ein schweres Oel entstanden und bei den beiden letzten Versuchen in geringer Menge eine spezifisch leichte Flüssigkeit.

Um nun diese Produkte in grösserer Menge zu erhalten, wurde nach der dritten Methode, welche für die Zersetzung grösserer Mengen die geeignetste war, im Laufe der Zeit und zwar stets in Portionen von 30,0 gr zuerst 60,0 gr, dann 180,0 gr schliesslich 480,0 gr Tetrabromid zersetzt. Bei der letzten Zersetzung wurde 8—10 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt, während früher nach 5 Stunden schon aufgehört wurde zu erwärmen. Es wurde dann mit Wasserdampf überdestillirt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und der Rückstand unter vermindertem Luftdruck destillirt.

Von den einzelnen Fractionen, welche ich bei dieser Destillation erhielt, führte ich Analysen aus. Die Ergeb-

---

1) Einen diesbezüglichen Versuch hat Wallach schon angestellt und in Liebigs Annalen 239, Seite 11, erwähnt. Er behandelte Limonentetrabromid mit alcoholischem Natrium und erhielt dabei ein schweres Oel, welches einem gebromten Terpen ähnelte.

An dieser Stelle sei auch ein Oxydationsversuch beschrieben, den ich mit dem Limonentetrabromid machte. Ich löste 1,0 gr Tetrabromid in 10 cbcm Eisessig und setzte zu der kochenden Lösung in kleinen Portionen 1,75 gr Kaliumpermanganat in fein gepulvertem Zustande hinzu. Es wurde nun so lange gekocht, bis die Flüssigkeit entfärbt war. Ich verdünnte mit Wasser, übersättigte mit Ammoniak und filtrirte nach dem Absetzen das gebildete Mangansuperoxyd ab. Das Filtrat enthielt nur essigsaures Salz. Den Rückstand auf dem Filter trocknete ich und extrahirte mit Aether. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten einen öligen Rückstand, aus welchem sich Krystalle abschieden. Dieselben wurden mit etwas Alkohol gewaschen und dann der Schmelzpunkt bestimmt. Denselben fand ich bei 93—94°, was unverändertes Limonentetrabromid in unreinem Zustande andeutete.

nisse derselben habe ich weiter unten zusammengestellt. Vorher möge eine genaue Angabe der Fractionen folgen, welche ich bei den drei Reihen von Zersetzungen erhalten habe.

I. Zersetzung von 60,0 gr Limonentetrabromid.

Die Ausbeute war bei dieser Zersetzung so gering, dass genaues Fractioniren nicht möglich war. Ich erhielt nur eine geringe Menge Vorlauf und eine etwas grössere Fraction, welche bei 140—145° bei 15 mm Druck übergegangen war.

II. Zersetzung von 180,0 gr Limonentetrabromid.

Aus 180,0 gr Limonentetrabromid wurde wenig Vorlauf von 90—100° siedend, eine geringe Menge I. Fraction 100(125)—140° und ein grösserer Antheil bei 140—150° siedendes Product gewonnen (64 gr), dessen grösste Menge bei 147—148° überdestillirte.

Diese zweite Fraction destillirte ich noch einmal bei 12 mm Druck und erhielt daraus folgende Fractionen:

I. Vorlauf bis 143°.
II. Fraction 144,5—146°.
III. „ 146—148° 27 gr.

III. Zersetzung von 480,0 gr Limonentetrabromid.

Diese Zersetzung führte ich hauptsächlich aus, um eine grössere Menge von dem mehrfach erwähnten Vorlauf resp. der beim Destilliren mit Wasserdampf auf dem Wasser schwimmenden leichten Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruche zu erhalten. Ich hoffte nämlich in diesem Product freien Kohlenwasserstoff vor mir zu haben.

Ich erhielt diesmal folgende Fractionen:

I. Fraction 80—100°.
II. „ 100—120°.
III. „ 120—135°.

IV. Fraction 135—140°.
V. „ 140—144°.
VI. „ 144°.

Am Schluss trat unter stürmischer Entwickelung von Bromwasserstoffsäure Zersetzung ein, obgleich noch mindestens 20 gr Rückstand im Destillationskolben war.

In der folgenden Tabelle habe ich die Analysen, die ich von den zwischen 140 und 150° siedenden Fractionen gemacht habe, zusammengestellt.

I. Zersetzung von 60,0 gr $C_{10}H_{16}Br_4$.

Fraction 140—145° bei 15 mm Druck.

1) 0,2760 gr lieferten 0,5756 gr CO_2 und 0,1823 gr H_2O.
2) 0,2231 „ „ 0,4662 „ CO_2 „ 0,1502 „ H_2O.
3) 0,3575 „ „ 0,29335 gr AgBr.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{10}H_{15}Br$	$C_{10}H_{13}Br$	I	II	III
C	55,81	56,34	56,88	56,99	—
H	6,98	6,10	7,34	7,48	—
Br	37,21	37,56	—	—	34,91.

II. Zersetzung von 180,0 gr $C_{10}H_{16}Br_4$.

II. Fraction 144,5—146° bei 12 mm Druck.

1) 0,20605 gr lieferten 0,4185 gr CO_2 und 0,1414 gr H_2O.
2) 0,2248 „ „ 0,4560 „ CO_2 „ 0,1419 „ H_2O.
3) 0,1814 „ „ 0,1409 „ AgBr.
4) 0,2295 „ „ 0,1768 „ AgBr.

III. Fraction 146—148° bei 12 mm Druck.

5) 0,2065 gr lieferten 0,4175 gr CO_2 und 0,1388 gr H_2O.
6) 0,2140 „ „ 0,1764 „ AgBr.

	Gefunden					
	I	II	III	IV	V	VI
C	55,39	55,32	—	—	55,13	—
H	7,62	7,38	—	—	7,47	—
Br	—	—	33,05	32,78	—	35,09.

III. Zersetzung von 480,0 gr $C_{10}H_{16}Br_4$.

VI. Fraction 144°.

1) 0,2161 gr lieferten 0,1798 gr AgBr.
Nach nochmaligem Fractioniren erhaltene Fraction 144° nach Kopfer.
2) 0,2617 gr lieferten 0,5252 gr CO_2 und 0,1708 gr H_2O.
3) 0,2299 „ „ 0,1751 „ AgBr
4) 0,2348 „ „ 0,1771 „ AgBr } nach Carius.

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C	—	54,73	—	—
H	—	7,25	—	—
Br	35,45	—	32,41	32,10.

Die mitgetheilten Thatsachen beweisen, dass bei der Zersetzung des + Limonentetrabromids neben geringer Menge eines leichtflüchtigen Productes als überwiegendes Hauptproduct ein Körper entsteht, welcher auf 10 Kohlenstoffatome ein Atom Brom enthält. Dieser Körper ist, wie die zahlreichen Analysen beweisen, begleitet von einem sauerstoffhaltigen Product. Eine Trennung des Bromids von diesem Product ist durch fractionirte Destillation unter vermindertem Luftdruck nicht zu erreichen, da das Bromid dabei zum Theil in Bromwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff zerfällt, der, wie unten gezeigt werden wird, mit dem bei der Darstellung des Bromids stets auftretenden Vorlauf identisch ist. Entsprechend dieser Thatsache zeigen die Analysen des mehrfach destillirten Bromids eine Abnahme des Brom- und eine Zunahme des Sauerstoffgehalts [1]). Angesichts dieses Verhaltens kann die Zusammensetzung des Monobromids durch die Analysen nicht festgestellt werden.

1) Der Sauerstoffgehalt ist auch dadurch bewiesen, dass sich bei dem Fractioniren aus den höchsten Fractionen schliesslich stets etwas Wasser abspaltet.

Es war nun von grossem Interesse zu sehen, was in dem Vorlauf für ein Körper vorlag. Ich möchte deshalb, bevor ich das Monobromid weiter bespreche, die Untersuchung des Vorlaufs hier folgen lassen.

Untersuchung des bei der Zersetzung von Limonentetrabromid entstehenden Kohlenwasserstoffes.

Der bei der Darstellung von Monobromid erhaltene Vorlauf wurde der fractionirten Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unterworfen und folgende Fractionen aufgefangen:

I. Fraction 185—187°.
II. „ 189—190°.
III. „ 190—195°.

Die erste Fraction, welche nur noch Spuren von Brom enthielt, wurde analysirt.

0,1554 gr lieferten 0,5127 gr CO_2 und 0.1308 gr H_2O.

	Berechnet für			Gefunden
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{12}$	
C	88,23	89,55	90,91	89,88
H	11,77	10,45	9,09	9,35.

Aus dieser Fraction gelang es ein Nitrosylchloridadditionsproduct zu machen.

4 cbcm Kohlenwasserstoff + 8 cbcm Eisessig + 6 cbcm Amylnitrit wurden gemischt und vorsichtig unter Umschütteln und Kühlung mit einem guten Kältegemisch 4 cbcm rauchende Salzsäure zugesetzt. Nach einiger Zeit krystallisirte das Product aus. Die Ausbeute betrug 1,0 gr.

Mit Piperidin zusammengebracht, schied sich eine Base aus, welche aus Alkohol sehr schön krystallisirte und sich durch Schwerlöslichkeit in Petroleumäther auszeichnete. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 103°. Leider reichte das Material nicht hin zu einer Analyse.

Es wurde nun noch das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen Brom untersucht. Er nahm reichlich Brom auf. Es entstanden jedoch nur flüssige Bromide.

Ich wende mich nun zur Besprechung der niedrig siedenden Antheile, welche, wie oben bereits erwähnt wurde, stets bei der zweiten und besonders auch bei der dritten Rektification des Monobromids unter vermindertem Luftdruck auftreten [1]). Dieselben ergaben bei gewöhnlichem Druck destillirt zwei Fractionen.

I. Fraction 80—100° (Alkohol und Wasser).
II. „ 190—200°.

Diese zweite Fraction wurde beim Aufbewahren fest und nahm salbenartige Consistenz an.

Die Analyse ergab:

1) 0,1288 gr lieferten 0,3943 gr CO_2 und 0,1002 gr H_2O.
2) 0,1670 „ „ 0,5133 „ CO_2 „ 0,1307 „ H_2O.
3) 0,2910 „ „ 0,0694 AgBr.

	I	II	III
C	83,49	83,82	—
H	8,64	8,69	—
Br	—	—	10,15 [2]).

Um den Rest Brom zu entfernen, wurden 7,0 gr der Fraction mit der gleichen Menge alkoholischem Kali 10 Stunden lang auf freiem Feuer gekocht, dann in der oft beschriebenen Weise behandelt.

---

1) Ein Versuch, durch Destillation unter gewöhnlichem Druck das Monobromid zu zerlegen und auf diese Weise zu dem Kohlenwasserstoff zu gelangen, hatte keinen Erfolg. Es wurden einige Tropfen bei 150—180° siedendes Product gewonnen, dann aber trat Zersetzung ein unter stürmischer Entwickelung von Bromwasserstoffsäure und zurückblieb eine verharzte schwarze Masse.

2) Bei der Brombestimmung, welche nach Carius ausgeführt wurde, hatten sich viele in Alkohol und Aether schwerlösliche Nitroproducte gebildet, wodurch zu erklären ist, dass die Analyse zu viel Brom ergab.

Es wurden zwei Fractionen erhalten:

I. Fraction 187—193°.

II. „ 193—198°.

Die erste Fraction war nur sehr gering. Die zweite wurde analysirt.

1) 0,1766 gr lieferten 0,5706 gr CO_2 und 0.1466 gr H_2O.
2) 0,2510 „ „ 0,8113 „ CO_2 „ 0,2094 „ H_2O.

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{12}$	I	II
C	88,23	89,55	90,91	88,27	88,16
H	11,77	10,45	9,09	9,22	9,26.

Bei dem Uebertreiben mit Wasserdampf war der grösste Theil als halbfestes Product zurückgeblieben. In Aether war dasselbe unlöslich. Es erstarrte vollkommen und liess sich zu einem gelblichweissen Pulver zerreiben. Die Analyse ergab, dass polymerisirter Kohlenwasserstoff vorlag.

0,1805 gr lieferten 0,5954 gr CO_2 und 0,1502 gr H_2O.

C = 89,96 %.

H = 9,25 %.

Die Analysen deuten darauf hin, dass sich ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}$ gebildet hat. Leider war die Menge des erhaltenen Productes nicht gross genug, um denselben in ganz reinem Zustande darzustellen und um Derivate von ihm machen zu können.

Seine Bildung würde sich durch die beiden nachfolgenden Gleichungen erklären lassen.

$$C_{10}H_{16}B_4 - 4BrH = C_{10}H_{12}.$$
$$C_{10}H_{13}Br - BrH = C_{10}H_{12}.$$

Ich versuchte nun auf verschiedene Weise den soeben besprochenen Kohlenwasserstoff aus dem Monobromid zu machen. Die Versuche haben jedoch bis jetzt kein befriedigendes Resultat ergeben.

Zunächst behandelte ich das Monobromid noch einmal mit alkoholischem Kali. Zehn Tage lang wurden

30,0 gr mit der gleichen Menge alkoholischem Kali im Paraffinbade einer Temperatur von 110° ausgesetzt. Es wurde aber nur eine ganz unbedeutende Menge Vorlauf erhalten. Der Siedepunkt stieg sehr bald auf 140°, ein Zeichen, dass das Product im Wesentlichen unverändert geblieben war. Eine Brombestimmung ergab etwas über 32% Brom.

Ich löste jetzt einige ebem in trockenem Aether, fügte metallisches Natrium hinzu und setzte 3 Monate bei Seite. Alsdann destillirte ich mit Wasserdampf, schüttelte mit Aether aus und destillirte unter vermindertem Luftdruck. 0,2423 gr des Destillates lieferten 0,0659 gr AgBr = 11,12%. Es war also nur theilweise das Brom herausgegangen. Da die Ausbeute sehr gering war, wurde der Versuch nicht wiederholt.

Ebenso erfolglos war ein Versuch, mit Jodwassersäure die Verbindung zu reduciren. 5,0 gr Monobromid wurden mit stark gesättigter Jodwasserstofflösung im Ueberschuss versetzt. Es schied sich ein dickes braunes Oel ab, welches in Aether löslich war, durch Alkohol aber in Form eines grünen Pulvers wieder ausgefällt wurde. Es enthielt 19,8% Brom.

Zum Schlusse sei noch ein Versuch erwähnt, welcher in der Absicht unternommen wurde, einen Aethylrest an Stelle von Brom in das Monobromid einzuführen. Es wurde Monobromid mit Bromaethyl und Natriumdraht in dem Verhältniss nachstehender Gleichung behandelt.

$$C_{10}H_{13}Br + C_2H_5Br + Na_2 = C_{10}H_{13}C_2H_5 + 2NaBr.$$

Es wurden 19 gr Monobromid der Einwirkung von 10 gr Bromaethyl und 4,5 gr Natriumdraht in trockener ätherischer Lösung unterworfen. Es wurde einige Tage auf dem Dampfbade am Rückflusskühler erwärmt, dann mit Wasserdampf überdestillirt, mit Aether ausgeschüttelt und bei gewöhnlichem Druck destillirt.

Es wurden 2 Fractionen erhalten.

$$204—215^{0} + 215—220^{0}.$$

Die erste Fraction war sehr gering. Sie nahm reichlich Brom auf, worauf sich ein flüssiges Bromid bildete.

Eine Brombestimmung, die ich von der zweiten Fraction ausführte, ergab 11,48 %. Das Aethylbromid scheint also vollständig ohne Wirkung geblieben zu sein, da bei der Zersetzung mit metallischem Natrium ohne Bromaethyl ein Product entstanden war, das denselben Bromgehalt zeigte.

Monobromid $C_{10}H_{13}Br$.

Ich wende mich jetzt wieder zur Besprechung des Hauptproductes, das bei der Zersetzung von Limonentetrabromid mit alkoholischem Kali entstanden war. Es war oben bereits gezeigt worden, dass durch die Analysen die Zusammensetzung des Monobromides nicht festgestellt werden kann. Für dasselbe kommen folgende Formeln in Frage:

$$C_{10}H_{15}Br \text{ und } C_{10}H_{13}Br.$$

Körper von dieser Zusammensetzung konnten sich aus dem Limonentetrabromid bilden gemäss den Gleichungen

1) $C_{10}H_{16}Br_4 = Br_2 + 2HBr + C_{10}H_{15}Br.$
2) $C_{10}H_{16}Br_4 = 3BrH + C_{10}H_{13}Br.$

Die letztere Formel wurde durch die weiter unten angeführten Versuche als die richtige ermittelt. Hier mögen zunächst einige Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Monobromids Platz finden. Dasselbe stellt ein schwer flüssiges Oel dar. Der Siedepunkt desselben liegt bei ca. 144 ° bei einem Druck von 12 mm. Das spez. Gew. wurde mit der Mohrschen Wage zu 1,217 bei 20 ° festgestellt.

Feststellung der Zusammensetzung des Monobromids.

Von einem Körper $C_{10}H_{13}Br$ war zu erwarten, dass er ein Substitutionsproduct des Cymols sei. Dagegen sprach indess die schon oben erwähnte Unbeständigkeit des Körpers bei der Destillation. Dementsprechend wurde auch bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure keine Bromcymolsulfosäure erhalten, vielmehr trat Zersetzung ein unter Bildung eines Polymerisationsproductes [1]).

Nachdem auf diese Weise bewiesen war, dass der erhaltene Körper ein gebromtes Terpen sei, wurde derselbe auf sein optisches Verhalten geprüft.

Die Untersuchung wurde mit dem Wildschen Apparat in einem Rohre von 200 mm Länge ausgeführt. Es zeigte sich, dass eine 10 % Lösung in Methylalkohol (2,5 Monobromid + 22,5 Methylalkohol) den polarisirten Lichtstrahl um 4° nach rechts dreht.

Es war also das sehr bemerkenswerthe Resultat zu verzeichnen, dass das aus Limonentetrabromid entstehende Monobromterpen optisch aktiv ist und zwar im gleichen Sinne wie das Ausgangsmaterial.

Diese Thatsache ebenso wie das mitgetheilte Verhalten gegen Schwefelsäure schienen die Formel $C_{10}H_{15}Br$ als unzweifelhaft richtig anzudeuten. Trotzdem wurde durch die im folgenden mitgetheilten Versuche der Beweis erbracht, dass dem Monobromterpen die Formel $C_{10}H_{13}Br$ zukommt. Dasselbe ist also ein Isomeres des Monobromcymols.

1) Es schied sich nach dem Verdünnen mit Wasser eine harzige grüne Masse ab. Dieselbe wurde abfiltrirt, in Aether gelöst und mit Alkohol versetzt. Es wurde ein gelbes Pulver ausgefällt, das 15,5 % Brom enthielt.

Verhalten des Monobromids gegen Bromwasserstoff und Brom.

Da in dem Monobromterpen offenbar ein ungesättigter Körper vorlag, so wurde die Addition von Brom an dasselbe versucht. Zu einer 10 % Lösung des Bromids in Methylalkohol wurde tropfenweise unter Abkühlung mit Eis Brom zugesetzt, bis eine bleibende schwache Gelbfärbung auftrat. Es wurden zwei Atome Brom addirt.

2,5 gr addirten 1,8 gr Brom, berechnet für 2 Brom sind 1,88 gr Brom. Das so erhaltene Bromid war indess flüssig, weshalb es nicht weiter untersucht wurde.

Um Bromwasserstoff an das Monobromid zu addiren, wurde dasselbe mit einer Lösung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig geschüttelt und nach einigen Stunden in Eiswasser gegossen. Auch hier war ein öliges Product entstanden, welches abgehoben und analysirt wurde.

0,2739 gr lieferten 0,3461 gr AgBr.

Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_2$	Gefunden
Br 54,42	53,78.

Als jedoch dieser Versuch in der Weise wiederholt wurde, dass das mit dem gleichen Volum Eisessig verdünnte Monobromid in einem guten Kältegemisch mit einer in der Kälte vollkommen gesättigten Bromwasserstoff-Eisessiglösung im Ueberschuss unter starkem Umschütteln allmählich versetzt wurde, krystallisirte nach einiger Zeit aus dem Eisessig ein schwer lösliches Bromid aus. Dasselbe wurde abgesaugt und auf Thontellern getrocknet. Aus 10 cbcm Monobromterpen wurden 12,5 gr krystallisirtes Product erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 109 – 110°. Das Product wurde nun mehrmals aus Essigäther umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt stieg dabei bis auf 121 – 122°. Höher konnte er nicht hinaufgebracht werden. Das Aus-

sehen und die Gestalt der Krystalle liessen nämlich auf Dipententetrabromid vermuthen und der Schmelzpunkt desselben liegt bei 124—125 °. Dass Dipententetrabromid vorlag, ist durch die Analysen und die krystallographische Bestimmung bewiesen worden.

Die Analysen ergaben nach Kopfer:

1) 0,3278 gr lieferten 0,1126 gr H_2O und 0,3061 gr CO_2.
2) 0,3258 „ „ 0,1098 „ H_2O „ 0,3075 „ CO_2.
3) 0,3624 „ „ 0,1310 „ H_2O „ 0,3447 „ CO_2.

Nach Carius:

4) 0,2202 gr lieferten 0,3612 gr AgBr.
5) 0,1729 „ „ 0,2849 „ AgBr.
6) 0,2240 „ „ 0,3703 „ AgBr.
7) 0,2169 „ „ 0,3470 „ AgBr.

Berechnet für
$C_{10}H_{16}Br_4$

C	26,32
H	3,51
Br	70,17.

Gefunden

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	25,47	25,74	25,94	—	—	—	—
H	3,82	3,74	4,02	—	—	—	—
Br	—	—	—	69,80	70,11	70,34	70,04.

Um nun für die krystallographische Bestimmung gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, wurde das Product in viel Essigäther gelöst und nach einem Zusatz von Alkohol, damit die Verdunstung langsam vor sich ging, in einem hohen zugedeckten Becherglase an einen kühlen Ort zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Die Krystalle untersuchte Herr Professor Hintze in Breslau und constatirte, dass die Krystallform vollkommen identisch mit derjenigen von Dipententetrabromid sei.

Die so ausserordentlich glatte Bildung von Dipenten-

tetrabromid aus dem Monobromterpen liefert den Beweis, dass das letztere die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}Br$ hat. Der Uebergang desselben in Dipententetrabromid ist die genaue Umkehrung derjenigen Reaktion, welche vom Limonentetrabromid zu dem neuen Monobromterpen führt:

$$C_{10}H_{16}Br_4 - 3BrH = C_{10}H_{13}Br.$$
$$C_{10}H_{13}Br + 3BrH = C_{10}H_{16}Br_4.$$

Es findet indess bei der Anlagerung der Bromwasserstoffsäure ein Uebergang in die inaktive Modification statt.

Es wurde nun versucht, ob vielleicht bei Vermeidung von Feuchtigkeit sich das Limonentetrabromid zurückbilde. Der Versuch ist jedoch bis jetzt erfolglos geblieben.

Es wurde Bromwasserstoff. der aus einer gesättigten Lösung des Gases in Eisessig durch schwaches Erwärmen erzeugt und durch Ueberleiten über Phosphorsäureanhydrid getrocknet wurde, in eine Lösung von Monobromterpen in trockenem Schwefelkohlenstoff eingeleitet, bis Ströme von nicht absorbirtem Gase entwichen. Die Lösung des Monobromterpens wurde dabei durch ein Kältegemisch gekühlt. Es entstanden ölige und verharzte Producte, aus welchen kein festes Bromid krystallisirte. Durchleiten von Wasserdampf war auch erfolglos.

(Siehe Untersuchung des beim Bromiren entstehenden öligen Productes.)

Bei der Feststellung der Zusammensetzung des Monobromterpens ist durch die glatte Bildung von Dipententetrabromid beim Behandeln des Bromids mit Bromwasserstoff bewiesen worden, dass demselben die Formel $C_{10}H_{13}Br$ und nicht $C_{10}H_{15}Br$ zukommt. Die stillschweigende Voraussetzung dabei war, dass Limonen- und Dipententetrabromid die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_4$ haben. Indess gerade der Umstand, dass ein Monobromterpen durch Behandlung mit BrH in ein Tetrabromid übergeht, konnte Zweifel auf-

kommen lassen, ob die bis jetzt angenommene Formel von Dipententetrabromid richtig sei. Man konnte sich vorstellen, dass bei der Einwirkung von Brom auf Limonen oder Dipenten zunächst eine Substitution gemäss folgender Gleichung stattfinde:

$$C_{10}H_{16}+Br_2 = C_{10}H_{15}Br+BrH.$$

Das so gebildete Monobromterpen $C_{10}H_{15}Br$ konnte zum Theil durch Addition von 3 Molekülen Bromwasserstoff in ein Tetrabromid von der Formel $C_{10}H_{18}Br_4$ übergehen, während der Rest durch das überschüssige Brom in anderer Weise verändert wurde. Diese Auffassung hätte also eine Erklärung für die geringe Ausbeute von Tetrabromid ergeben. Sie steht auch mit der Beobachtung im Einklang, dass beim Bromiren von Terpenen stets die Abspaltung von etwas Bromwasserstoff sich bemerkbar macht. Um die aus einer derartigen Auffassung sich ergebenden Zweifel an der Zusammensetzung der Tetrabromide, sowie des Monobromides zu beseitigen, wurden einerseits nochmals genaue Analysen des Limonentetrabromids ausgeführt, andererseits eine grössere Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen die Menge des bei Einwirkung von Brom auf Limonen auftretenden Bromwasserstoffs bestimmt wurde.

Die Analyse des Limonentetrabromids gab Zahlen, welche genau auf die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}Br_4$ stimmen.

Analysen nach Kopfer:

1) 0,2260 gr lieferten 0,2145 gr CO_2 und 0,0745 gr H_2O.
2) 0,2383 gr „ 0,2302 gr CO_2 und 0,0776 gr H_2O.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{10}H_{16}Br_4$	$C_{10}H_{18}Br_4$	I	II
C	26,32	26,20	25,88	26,34
H	3,51	3,93	3,66	3,62.
Br	70,17	69,87	—	—

Da ebenfalls die oben mitgetheilten Analysen des

Dipententetrabromids auch gut mit der Formel $C_{10}H_{16}Br_4$ übereinstimmen, so ist damit der letzte Zweifel an dieser Formel beseitigt und es kommt entsprechend dem Tetrabromid dem Monobromterpen die Formel $C_{10}H_{13}Br$ zu.

Wenn auch die oben erörterte Möglichkeit des Reaktionsverlaufes bei Einwirkung von Brom auf Limonen sich als irrig erwiesen hat, so haben doch die in der folgenden Tabelle mitgetheilten Bromirungsversuche gezeigt, dass diese Reaktion nicht so einfach verläuft, wie man bis jetzt angenommen hat.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass reines trockenes Limonen in den verschiedenen Lösungsmitteln gelöst mit soviel Brom versetzt wurde, bis eine bleibende Gelbfärbung auftrat. Der Bromwasserstoff wurde durch Behandeln mit Wasser in geeigneter Weise dem Reaktionsprodukt entzogen und quantitativ bestimmt.

Limonen	Lösungsmittel	Aufgenommenes Brom	Abgespaltener BrH	Reactionsproduct
10,0 gr	40,0 Eisessig	22,5 gr	0,91 gr	8,0 $C_{10}H_{16}Br_8$ daneben ölige Producte.
10,0 gr	40,0 Eisessig	22,2 gr	0,92 gr	Nicht untersucht.
20,0 gr	80,0 gr CS_2	42,0 gr	0,28 gr	Es entstanden nur ölige Producte.
20,0 gr	80,0 gr CS_2	43,5 gr	0,28 gr	
16,0 gr	64,0 gr CS_2 überschichtet mit 50 cbcm Wasser	31,5 gr	1,96 gr	
20,0 gr	80,0 Petroläther mit Na getrocknet	42,0 gr	0,25 gr	

Aus diesen Bromirungsversuchen geht hervor, dass nur dann eine glatte Bildung von Limonentetrabromid sich vollzieht, wenn in feuchtem Lösungsmittel gearbeitet wird,

und sich hierbei stets eine grössere Menge Bromwasserstoff abspaltet. Niemals ist die Menge des abgespaltenen Bromwasserstoffs jedoch so gross, dass ein Molekül desselben einem Molkekül angewandten Limonen entspricht.

Um zu sehen, ob sich durchaus kein Limonentetrabromid aus den öligen Produkten gewinnen lassen kann, wurden die durch Bromirung in trockenen Lösungsmitteln erhaltenen flüssigen Bromide mit Eisessig verdünnt in eine Kältemischung gebracht und in einem Trichter abgesaugt, der mit einem Kältegemisch umgeben war.

Eine geringe Menge festes Product blieb zurück, das nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther den Schmelzpunkt 104° von Limonentetrabromid zeigte. Von dem Oel wurde, nachdem längere Zeit Wasserdampf durchgeleitet worden war, etwas durch ein doppeltes Filter filtrirt und eine Brombestimmung nach Carius ausgeführt. Dieselbe ergab etwas über 72% Brom. Dann wurde auch versucht, was durch Zersetzung mit alkoholischem Kali für Producte entstehen. Es wurden bei der Destillation unter vermindertem Luftdruck ein Vorlauf und höher siedende Producte gewonnen.

Aus dem Vorlauf liess sich jedoch kein Nitrosylchloridadditionsproduct herstellen, wohingegen aus einem Antheil, der den gleichen Siedepunkt zeigte wie das Monobromterpen, durch Behandlung mit starker Bromwasserstoff-Eisessiglösung Dipententetrabromid entstand. Die Ausbeute an letzterem war indess nicht so gross wie bei Behandlung des aus Limonentetrabromid erhaltenen Monobromids.

Es lässt sich also, wie die mitgetheilte Untersuchung zeigt, aus dem öligen Producte etwas Limonentetrabromid herausarbeiten und man gelangt durch Behandlung mit alkoholischem Kali zu ähnlichen Zersetzungsproducten, wie sie aus reinem Limonentetrabromid erhalten wurden.

Es lässt sich aber nicht entscheiden, ob dieses Limonentetrabromid, dessen Vorhandensein also bewiesen ist,

direct beim Bromiren oder erst nachher bei der Behandlung des Oeles mit feuchten Mitteln entstanden ist.

Untersuchung der beim Bromiren in Eisessiglösung als Nebenproduct auftretenden öligen Flüssigkeit.

Ein ganz anderes Resultat erzielte ich bei der Untersuchung des beim Bromiren in Eisessiglösung als Nebenproduct auftretenden öligen Productes.

Es gelang nämlich aus demselben noch grosse Mengen Bromid dadurch zu erhalten, dass Tage lang Wasserdampf hindurchgeleitet wurde. Mit dem Wasserdampf destillirte ein geringer Theil des Productes über[1]) und der Rückstand erstarrte. Ich nahm denselben mit Aetherweingeist auf, liess auskrystallisiren, saugte auf der Wasserluftpumpe ab und breitete auf poröse Thonteller aus. Das Präparat war natürlich bedeutend unreiner als das sofort auskrystallisirende Product. Es liess sich aber auf dieselbe Weise wie dieses leicht reinigen. Eine Brombestimmung, die ich von dem rohen Oel ausführte vor dem Durchleiten von Wasserdampf, zeigte an, dass der Bromgehalt zwischen dem eines Tetra- und eines Tribromids stand.

0,2989 gr lieferten 0,4723 gr AgBr.

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_{16}Br_4$	$C_{10}H_{17}Br_3$	
Br 70,17	63,66	67,24.

1) 0,2232 dieses Destillates lieferten 0,1396 gr AgBr = 26,61 % Brom.

Bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Bromirungsversuchen war der Gedanke leitend, dass das Brom auf Körper der Terpengruppe nicht nur addirend wirke, sondern auch substituirend einzuwirken vermöge. Es war daher naheliegend, das Brom einwirken zu lassen auf gesättigte Derivate der Terpene, da in diesem Falle die Addition von Brom ausgeschlossen war.

Ich habe in dieser Absicht die Einwirkung von Brom auf Dipentendihydrobromid studirt. Die Substitution konnte in folgender Weise verlaufen:

1) $C_{10}H_{18}Br_2 + Br_2 = HBr + C_{10}H_{17}Br_3$.
2) $C_{10}H_{18}Br_2 + Br_4 = 4HBr + C_{10}H_{16}Br_4$.

Im Sinne der letzteren Gleichung glaubte ich auf einem neuen Wege zum Dipententetrabromid gelangen zu können. Der Versuch zeigte, dass die Reaktion hauptsächlich im Sinne der ersten Gleichung verlief.

Das Dipentendihydrobromid stellte ich nach der Vorschrift von Wallach [1]) dar aus Süssorangenschalenöl. Das mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnte Oel wird unter kräftigem Umschütteln unter Kühlung mit Kältegemisch so lange mit einer kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig versetzt, bis die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Dieser wird mit Eiswasser durchgerührt, abgesaugt und auf Thonteller gebracht. Das also erhaltene Rohproduct wurde zur weiteren Reinigung mit der halben Gewichtsmenge Alkohol angerieben, abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen und auf Thonteller wieder zum Trocknen ausgebreitet.

1) Annalen 239, 12.

700,0 gr so dargestelltes und gereinigtes Dihydrobromid behandelte ich in Portionen von 40,0 gr mit Brom. Die Bromirung wurde vorgenommen in ca. 300 cbcm fassenden Rundkolben, an welche eine ungefähr 1 m lange Röhre angeschmolzen war, welche als Rückflusskühler wirkte, nach folgender Vorschrift:

40,0 gr Dipentendihydrobromid werden in 100,0 gr Schwefelkohlenstoff gelöst, durch ein doppeltes Filter filtrirt und dann mit 43,5 gr Brom versetzt.

Die Verhältnisse sind entsprechend folgender Gleichung gewählt:

$$C_{10}H_{18}Br_2 + 4Br = C_{10}H_{16}Br_4 + 2BrH.$$

Darauf wurde die Lösung, welche sofort wie alles Brom zugesetzt war, lebhaft Bromwasserstoff abspaltete, so viel wie möglich dem directen Sonnenlicht ausgesetzt und so lange stehen gelassen, bis die Gasentwickelung aufhörte. Sie dauerte ungefähr zwei Tage an. Der Kolbeninhalt wurde alsdann in flache Schalen entleert und bei Seite gestellt, damit der Schwefelkohlenstoff verdunste. Es wurde dann abgesaugt, der Rückstand mit etwas Alkohol gewaschen und auf poröse Thontheller aufgestrichen. Das Produkt stellte eine schmierige und klebrige Masse vor. Die noch anhaftenden schmierigen Verunreinigungen trockneten nun ein und nach einem Tage konnte das Product in etwas festerem Zustande abgesehabt werden. Die erste Reinigung geschah durch Auflösen in dem gleichen Gewichte Chloroform und fractionirte Ausfällung mit Methylalkohol. Der Schmelzpunkt des ausgefällten Productes liegt ungefähr bei 90°, wobei jedoch an der Art des Schmelzens zu erkennen ist, dass kein einheitlicher Körper vorliegt. Dasselbe zeigten die Brombestimmungen an. Es ging jedoch aus denselben hervor, dass sich das erwartete Tetrabromid nur in geringer Menge gebildet hatte und dass wesentlich ein Product vorlag, das auf 10 Kohlenstoffatome 3 Atome Brom enthielt.

I. Rohproduct:

0,2454 gr lieferten 0,3610 gr AgBr.

II. Bromid in Eisessig gelöst, in Wasser gegossen:

0,2026 gr lieferten 0,3086 gr AgBr.

III u. IV Bromid, welches in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol ausgefällt wurde:

3) 0,2017 gr lieferten 0,3084 gr AgBr.

4) 0,2121 gr „ 0,3226 gr AgBr.

V. Aus heissem Methylalkohol krystallisirt:

0,2297 gr lieferten 0,3496 gr AgBr.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{10}H_{17}Br_3$	I	II	III	IV	V
Br 63,66	62,6	64,82	65,06	64,72	64,76.

Alle Analysen, ausgenommen diejenige des Rohproduktes enthalten etwas Brom zu viel. Die Umsetzung war also zum Theil etwas weiter gegangen.

Es wurde nun eine Reinigung versucht durch Umkrystallisiren. Es kamen nacheinander Chloroform, Petroläther, Aceton, Essigäther, Methylalkohol und Aethylalkohol zur Verwendung.

Als brauchbar erwies sich schliesslich nur Essigäther. Wurde das Bromid in heissem Methylalkohol gelöst, so krystallisirte das Produkt sehr schön aus in glänzenden Blättchen. Dieselben wurden aber sehr bald trübe und es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt derselbe geblieben war. Aus Aethylalkohol liess sich ein reineres Produkt auf dieselbe Weise erzielen. Das Bromid fiel beim Erkalten als feineres Pulver aus. Der Schmelzpunkt desselben war erheblich gestiegen und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther wurde ein reines Produkt erhalten.

Der Alkohol ist jedoch deshalb nicht verwendbar, weil aus der Mutterlauge nichts mehr auskrystallisirt. Es bildet sich nach einiger Zeit ein Oel, wobei gleichzeitig Zersetzung angezeigt wird durch Auftreten eines eigenthümlichen scharfen Geruches.

Durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Essigäther ist es mir dann gelungen, ein glatt bei 109° schmelzendes Produkt zu erhalten.

In Folgendem die Analysen desselben.

Die erste und zweite Analyse wurde nach Carius, die dritte durch Glühen mit Kalk, die vierte nach Kopfer ausgeführt:

I. 0,2189 gr lieferten 0,3270 gr AgBr.
II. 0,1863 gr „ 0,2800 gr AgBr.
III. 0,1318 gr „ 0,2048 gr AgBr+AgCl.

Im Kalk waren enthalten 0,006736 gr AgCl[1]); es blieben mithin 0,1981 gr AgBr.

IV. 0,1795 gr lieferten 0,0778 gr H_2O und 0,2079 gr CO_2.

Berechnet für			Gefunden	
$C_{10}H_{17}Br_3$	I	II	III	IV
C 31,83	—	—	—	31,59
H 4,51	—	—	—	4,82
Br 63,66	63,57	63,96	63,96	—

Das Bromid krystallisirt aus Essigäther in zu Warzen vereinigten Blättchen. Es schmilzt bei 109°. Wird es etwas über den Schmelzpunkt erhitzt, so steigen Glasblasen auf. Um zu sehen, was bei dieser Zersetzung entsteht, wurden 10 gr Bromid im Paraffinbade über den Schmelzpunkt erhitzt. Es entstand eine lebhafte Bromwasserstoff-Entwickelung. Nach einiger Zeit wurde es aus dem Bade herausgenommen. Das Produkt erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Es wurde in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt.

0,2244 gr lieferten 0,3182 AgBr.

Dies entspricht 60,34% Brom.

1) 10,44 CaO lieferten 0,0044 gr AgCl, mithin enthalten 16,0 gr angewandter Kalk 0,006736 AgCl.

Diese sehr bemerkenswerthe Thatsache der leichten Abspaltung von Bromwasserstoff veranlasste mich, das Bromid mit alkoholischem Kali zu behandeln.

Ich kochte 5,0 gr mit dem gleichen Gewichte alkoholischem Kali einen Tag lang und behandelte es in derselben Weise wie das Monobromterpen. Im luftverdünnten Raum fing das Product bei 70° an überzudestilliren. Das Destillat hatte einen angenehmen starken ätherischen Geruch.

Diesen Versuch wiederholte ich mit 13 gr Tribromid. Bei einem Druck von 13 mm erhielt ich folgende Fractionen:

Innere Temperatur.	Temp. des Paraffinbades.
I. 76°	bis 98°
II. 80—96°	„ 115°
III. 100—110°	„ 135°

Da die Fractionen sehr klein waren, vereinigte ich sie wieder und hatte so circa 3 cbcm Destillat. Die Hälfte behandelte ich mit Amylnitrit und rauchender Salzsäure, um Nitrosylchlorid zu addiren. Ich erhielt jedoch nur eine sehr geringe Ausbeute. Die andere Hälfte verdünnte ich mit dem vierfachen Volumen Eisessig und liess langsam und vorsichtig Brom zutröpfeln unter Kühlung mit Eiswasser. Es wurde 1 cbcm Brom aufgenommen, wobei sofort ein weisses Pulver auskrystallisirte, welches nach Abfiltriren und einmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther bei ungefähr 145° schmolz.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab folgendes:

0,0745 gr lieferten 0,1244 gr AgBr.

Berechnet für		Gefunden
$C_{10}H_{16}Br_4$	$C_{10}H_{14}Br_4$	
70,18	70,48	71,05.

Diese Versuche zeigten an, dass beim Behandeln des Tribromids mit alkoholischem Kali alles Brom abgespalten

wurde unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes, der durch ein Tetrabromid sich charakterisiren liess.

Derselbe konnte sich nach einer der beiden Gleichungen bilden:

$$C_{10}H_{17}Br_3 - Br_2 - BrH = C_{10}H_{16}$$
$$C_{10}H_{17}Br_3 - 3BrH = C_{10}H_{14}.$$

Es wurde dieser Kohlenwasserstoff nun in grösserem Maasse dargestellt und bewiesen, dass er die gleiche empirische Zusammensetzung wie Cymol hat. Dass er kein Cymol ist, beweist die Bildung des wohl charakterisirten Tetrabromids.

Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$.

Zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs aus dem Tribromid wurde das durch Ausfällung mit Methylalkohol aus der Lösung in Chloroform erhaltene Produkt benutzt [1]). 180 gr Tribromid wurden in derselben Weise wie bei der Zersetzung des Limonentetrabromids in Portionen von 30,0 gr mit alkoholischem Kali zersetzt. Da die Bromkaliumabscheidung hier sehr schnell beendigt war, wurde nur zwei Stunden auf dem Dampfbade erwärmt.

Bei der Destillation unter vermindertem Luftdruck wurden folgende Fractionen erhalten:

Innere Temperatur.		Temp. des Paraffinbades.			
I. Fraction	75—78°	90—92°	bei 13 mm Druck		15,0 gr
II. „	bis 95°	bis 107°	„ 11	„	13,0 gr
III. „	„ 110°	„ 120°	„ 11	„	19,0 gr
IV. „	„ 122°	„ 135°	„ 11	„	

1) Das Product ist, wie aus den oben angeführten Analysen hervorgeht, nicht ganz rein, sondern von einem bromreicheren Product begleitet. Es war mir nicht möglich eine grössere Menge reines Product herzustellen, weil die Krystallisation aus Essigäther auch mit grossem Materialverlust verbunden ist.

Es trat dann bei weiterem Erhitzen Zersetzung ein. Die letzte Fraction war gering.

Alle Fractionen enthielten noch etwas Brom.

I. Fraction 0,2174 gr lieferten 0,0111 gr AgBr.
III. „ 0,1743 gr „ 0,0610 gr AgBr.
I. = 2,18% Br. III. = 14,34% Br.

Die drei letzten Fractionen wurden auf's neue mit alkoholischem Kali behandelt.

Sie ergaben nachher folgende Fractionen:

	Innere Temperatur.	Temp. des Paraffinbades.
I. Fraction	bis 100°	bis 120° 29 gr.
II. „	105—115°	125—135°.

Der Bromgehalt der ersten Fraction war nur sehr gering.

Die ersten Fractionen der beiden Destillationen wurden nun vereinigt und mit Aufsatz einer dreikugeligen Linnemann'schen Dephlegmatorröhre bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt.

Es wurden folgende Fractionen aufgefangen:

I. Fraction 160—170°
II. „ 170—175°
III. „ 175—180°.

Der Destillationsrückstand wurde zusammen mit der zweiten Fraction der vorigen Destillation wieder mit alkoholischem Kali behandelt. Diesmal wurde aber nur eine sehr geringe Menge niedrig siedendes Product erhalten. Es wurde deshalb versucht, das Destillat zu bromiren. Es nahm aber sehr wenig Brom auf und es schied sich aus der Lösung nach Verdunsten des Eisessigs ein Oel ab.

Es lag hier also wahrscheinlich ein Product vor, das aus dem Tetrabromid entstanden war, welches dem Tribromid noch beigemengt war.

Die mit der Linnemann'schen Dephlegmatorröhre erhaltenen Fractionen wurden nun in einem hochangeschmol-

zenen Siedekölbchen nach vorhergegangenem Trocknen mit einem Stückchen metallischem Natrium destillirt. Der Quecksilberfaden des Thermometers war dabei ganz in Dampf.

Es wurden folgende Fractionen erhalten:

I. Fraction 180—183 °.
II. „ 184—185 °.
III. „ 185—186 °.
IV. „ 187—190 °.

Die erste Fraction wurde sofort analysirt.

I. 0,1229 gr lieferten 0,1182 gr H_2O und 0,4010 gr CO_2.
II. 0,1513 „ „ 0,1482 „ H_2O „ 0,4947 „ CO_2.
III. 0,1379 „ „ 0,1347 „ H_2O „ 0,4491 „ CO_2.

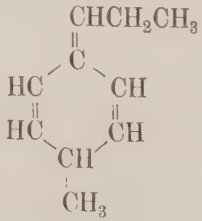
	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{14}$	I	II	III
C	88,23	89,55	88,98	89,17	88,82.
H	11,77	10,45	10,68	10,88	10,86.

Die Analysen zeigen also unzweifelhaft an, dass ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ vorliegt, also ein isomeres Cymol.

In welcher Weise ein mit dem Cymol isomerer Kohlenwasserstoff aus dem Tribromid sich bilden konnte, ist in der Einleitung erörtert worden. Auf Grund der Thatsache, dass derselbe nach der Gleichung

$$C_{10}H_{17}Br_3 - 3BrH = C_{10}H_{14}$$

entsteht, wurde dort die folgende Formel als die wahrscheinlichste abgeleitet.



In seinen physikalischen Eigenschaften zeigt der Kohlenwasserstoff ähnliche Eigenschaften wie Cymol. Der Siede-

punkt liegt etwa 6—8 ° höher als der des Cymols, nämlich bei 182—184 °. Das spez. Gewicht wurde mit der Mohrschen Wage bei 20 ° zu 0,868 bestimmt.

Das optische Brechungsvermögen wurde mit dem von Pulfrich construirten Refraktometer für Chemiker gemessen. Die Brechung betrug bei 20 ° 37°20'. Daraus ergiebt sich der Brechungscoefficient $n_D = 1{,}49693$, woraus sich die Molekularrefraction unter Benutzung der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{P}{d} = 45{,}05$ ergiebt.

Die Molekularrefraction eines Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{14}$ mit drei doppelten Bindungen berechnet sich nun unter Zugrundelegung der von E. Conrady [1]) berechneten Werthe von Natriumlicht zu 44,78.

Die physikalischen Constanten bestätigen also die oben aufgestellte Formel.

Darstellung des Tetrabromids.

10 cbcm Kohlenwasserstoff wurden nun mit dem vierfachen Volumen Eisessig verdünnt und unter Abkühlung mit Eiswasser vorsichtig Brom zugetröpfelt. Es wurden ungefähr 4 cbcm Brom aufgenommen. Auch jetzt schied sich das Bromid als feines Pulver ab. Es wurde abgesaugt und aus warmem Essigäther umkrystallisirt. Es krystallisirte ein Product aus, das den Schmelzpunkt 154 ° zeigte. Denselben hielt es auch nach nochmaligem Umkrystallisiren bei. Das Filtrat wurde darauf in eine Schale ausgegossen. Nach Verdunsten des Eisessigs schieden sich weitere Mengen Bromid und etwas Oel ab. Dieses Product schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bedeutend niedriger, bei 100 ° etwa, und es war deutlich zu erkennen,

1) Z. phys. Chem. III 224.

dass ein Gemenge vorlag. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig und dann aus Essigäther liessen sich noch weitere Mengen hochschmelzendes Product daraus gewinnen. Die Bildung dieses niedrig schmelzenden Bromides zeigt das in geringer Menge Vorhandensein eines andern Kohlenwasserstoffs an. Derselbe kann sich nur deshalb gebildet haben, weil das Tribromid verunreinigt war, denn bei dem oben angegebenen Vorversuch habe ich nichts davon bemerkt. Der Vorversuch war mit reinem Tribromid ausgeführt worden.

Das Bromid krystallisirt in glänzenden Blättchen.

Die Analysen ergaben:

I + II sind nach Kopfer, III + IV nach Carius ausgeführt.

I. 0,1346 gr lieferten 0,0448 gr H_2O und 0,1285 gr CO_2.
II. 0,2048 „ „ 0,0691 „ H_2O „ 0,1982 „ CO_2.
III. 0,0959 „ „ 0,1595 „ AgBr.
IV. 0,0818 „ „ 0,1359 „ AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}Br_4$	Gefunden I	II	III	IV
C	26,43	26,04	26,39	—	—
H	3,08	3,61	3,75	—	—
Br	70,49	—	—	70,77	70,7.

Es wurde nun noch einmal versucht Nitrosylchlorid an den Kohlenwasserstoff zu addiren. Es wurde aber nur eine sehr geringe Ausbeute erhalten.

Es lag nun nahe zu versuchen, ob sich aus dem Kohlenwasserstoff durch Behandlung mit Bromwasserstoff das Tribromid zurückbilden lasse, wie es gelungen war aus dem Monobromid wieder Tetrabromid zurück zu bilden, gemäss folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{14} + 3BrH = C_{10}H_{17}Br_3.$$

Der Versuch hat bis jetzt kein befriedigendes Resultat ergeben. Es wurde der mit der gleichen Menge Eis-

essig verdünnte Kohlenwasserstoff mit kalt gesättigter Bromwasserstofflösung in Eisessig behandelt und dann in Eiswasser gegossen. Es schied sich ein dickes Oel ab, das bis jetzt noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Einwirkung von Chlor auf Dipentendihydrochlorid.

Es war nun von ganz besonderem Interesse zu sehen, ob bei der Einwirkung von Chlor auf Dipentendihydrochlorid ein dem Tribromid entsprechendes Trichlorid entstehe. Es hat sich dabei herausgestellt, dass Brom und Chlor vollkommen ähnlich wirken, jedoch wirkt das Chlor wie zu erwarten war, energischer als Brom und es entsteht, zumal im directen Sonnenlicht, sehr viel Tetrachlorid.

Die Versuche wurden wie folgt angestellt:

In eine Lösung von 10,0 gr Dihydrochlorid in Schwefelkohlenstoff wurde im directen Sonnenlichte so lange Chlor eingeleitet, bis die Abspaltung von Chlorwasserstoff, die sofort wie Chlor eingeleitet wurde, aufhörte. Dies dauerte ungefähr vier Stunden. Dann wurde unter vermindertem Luftdruck destillirt. Nachdem der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, stieg die Temperatur. Es wurden zwei Fractionen erhalten:

I. Fraction bei 154 °,
II. Fraction bei 166 °,

welche sofort erstarrten. Die Destillation war in einem Destillationskolben mit erweiterter Vorlage ausgeführt worden. Die erste Fraction zeigte den Schmelzpunkt 62°, die zweite 100 °. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigäther erhielt ich aus der ersten Fraction ein bei 85 bis 86 ° schmelzendes, aus der zweiten Fraction ein bei 105 ° schmelzendes krystallisirtes Product. Von beiden führte ich Analysen aus.

I. Schmelzpunkt 85—86°:

0,1179 gr lieferten 0,2109 gr AgCl.

II. Schmelpunkt 105°:

0,1658 gr lieferten 0,3423 gr. AgCl.

Berechnet		Gefunden	
$C_{10}H_{17}Cl_3$	$C_{10}H_{16}Cl_4$	I	II
43,74	51,07	44,25	51,07.

Das bei 85—86° schmelzende Product ist also das dem Tribromid analog zusammengesetzte Product, verunreinigt mit etwas Tetrachlorid. Das bei 105° schmelzende Product ist ein Tetrachlorid. Es krystallisirt in wunderschönen grösseren Krystallen. Dieses Tetrachlorid ist von besonderer Wichtigkeit, weil es das erste feste Tetrachlorid ist, das aus einem Kohlenwasserstoff der Terpengruppe dargestellt worden ist [1]).

Diese Versuche habe ich mit grösseren Mengen Dipentendihydrochlorid noch wiederholt. Es ist mir jedoch

---

1) Vor Kurzem ist eine Abhandlung von Woy im Archiv der Pharmacie erschienen, worin genannter Forscher behauptet, es sei niemals ein flüssiges Tetrachlorid aus Limonen dargestellt worden. Ich fühle mich deshalb veranlasst, einen Versuch genau zu beschreiben, den ich vor längerer Zeit auf Veranlassung von Herrn Prof. Wallach anstellte in der Absicht, aus Limonen direct Tetrachlorid zu machen. In 20 cbcm Limonen, die in 80 cbcm Eisessig gelöst waren, wurde die entsprechende Menge Chlor eingeleitet, das aus doppeltchromsaurem Kali und Salzsäure entwickelt wurde. Die Lösung wurde durch Eiswasser kalt gehalten. Als nach einem Tage nichts auskrystallisirte, wurde das Product mit Wasserdampf behandelt, der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Nach dem Trocknen wurde das Product in eine starke Kältemischung (feste Kohlensäure und Aether) gebracht. Es erstarrte vollkommen, wurde aber nicht krystallinisch. Das Product wurde deshalb nicht weiter untersucht, denn ein auf Tetrachlorid stimmender Chlorgehalt würde nicht bewiesen haben, dass ein einheitliches Product vorlag.

bis jetzt nicht gelungen die Versuchsbedingungen festzustellen, unter welchen Tri- oder Tetrachlorid entsteht. Es scheint als ob Tetrachlorid nur dann entsteht, wenn in directem Sonnenlicht Chlor eingeleitet wird.

Es muss sehr darauf geachtet werden, dass Chlor nicht allzulange eingeleitet wird. Es entstehen sonst dicke ölige Flüssigkeiten, welche nicht zum Erstarren gebracht werden können.

Aehnliche Schmieren erhielt ich, als ich an Stelle von Schwefelkohlenstoff Chloroform als Lösungsmittel beim Chloriren benutzte.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Sommersemester 1888, Wintersemester 1888/89, Sommersemester 1889 im chemischen Institut der Universität Bonn und im Wintersemester 1889/90 im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Göttingen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Regierungsrath Prof. Dr. A. Kekulé, sowie Herrn Prof. Dr. R. Anschütz für die vielseitige Anregung, welche dieselben mir während meines Studiums zu Theil werden liessen, zu danken. Zu ganz besonderem Danke jedoch bin ich Herrn Prof. Dr. O. Wallach verpflichtet, auf dessen Veranlassung ich diese Arbeit unternommen habe.